Über das Verhalten der p-cyansubstituierten aromatischen Säuren an der Anode und über das Wesen der Hofer-Moest'schen Reaktion

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Lapin

aus Grodno (Polen)

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Februar 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*.
Dekan.

Herrn *Heinrich Lapin* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Februar 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Februar 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

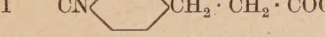
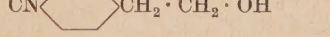
1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. in der Universitätsbibliothek Basel.
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII
Fasciculus Quintus.

Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat[1])

In der Hoffnung, durch Einführung von Cyan in die p-Stellung zur Carboxylgruppe die Molekel einer aromatischen Carbonsäure soweit gegen Oxydation zu stabilisieren[2]), dass eine *Kolbe*'sche Elektrosynthese möglich würde, haben wir die p-Cyan-hydrozimtsäure I nach *N. Moses*[3]) dargestellt und das Verhalten ihrer Alkalisalze an der Anode untersucht.

I  II 

Bei der Nacharbeit der Angaben von *Moses* fanden wir es vorteilhaft, die Umwandlung von p-Cyan-benzylchlorid in p-Cyan-benzaldehyd im Einschmelzrohr zu vollziehen, indem je 5 g p-Cyan-benzylchlorid mit einer Lösung von 12 g Kupfer(II)nitrat in 90 cm³ Wasser 12—14

[1]) Kurzer Auszug aus der handschriftl. Diss. *Heinrich Lapin*, Basel 1929.
[2]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Gustav Grisard*, Helv. **4**, 928 (1921).
[3]) B. **33**, 2624 ff. (1900).

Stunden lang im Schüttelofen auf 105—110° erhitzt wurden. Der mit Hilfe der Bisulfitverbindung isolierte p-Cyan-benzaldehyd wird aus 35-proz. Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 100°. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 50—60% der Theorie; daneben entsteht p-Cyan-benzoesäure.

Die Synthese der p-Cyan-zimtsäure (Smp. 248—249°) und die Hydrierung mit Natriumamalgam zu p-Cyan-hydrozimtsäure (Smp. 135—136°) erfolgten nach den Vorschriften von *Moses*. Wir verfügten schliesslich über 16 g der letztgenannten Säure.

p-Cyan-hydrozimtsaures Natrium scheidet sich beim Eindunsten als Brei äusserst leicht löslicher Krystalle ab und wurde auf Tontellerstückchen im Vakuum getrocknet.

0,1987 g Subst. gaben 0,0700 g Na_2SO_4

$C_{10}H_8O_2NNa$ Ber. Na 11,67 Gef. Na 11,40%

Versucht man, eine Lösung von p-cyan-hydrozimtsaurem Natrium zu elektrolysieren, so wird sofort nach dem Einschalten des Stroms an der Anode p-Cyan-hydrozimtsäure abgeschieden und dadurch ein isolierender Überzug erzeugt. Ein Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat behebt den Übelstand, und man könnte nun die Bildung von p-Cyan-phenyläthylalkohol II (s. o.) im Sinne der elektrochemischen Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* erwarten. Allein der einzige Erfolg der an stark gekühlter Platinanode durchgeführten Elektrolysen war eine Braunfärbung der Lösung und das Auftreten kleiner Mengen eines oxydierend wirkenden Stoffes (sofortiges Freimachen von Jod aus Kaliumjodid; Oxydation von Salzsäure zu Chlor); es handelt sich nicht um Wasserstoffperoxyd aus intermediär gebildetem Percarbonat, sondern vielleicht um eine organische Persäure.

Ähnliche Versuche wurden mit der als Nebenprodukt gewonnenen p-Cyan-benzoesäure angestellt.

p-Cyan-benzoesaures Kalium lässt sich aus Wasser krystallisieren; es ist leichter löslich als das Natriumsalz und eignet sich darum besser zu den elektrolytischen Versuchen.

0,2227 g Subst. verloren bei 150° 0,0435 g H_2O und gaben 0,0833 g K_2SO_4

$C_8H_4O_2NK + 2\frac{1}{2} H_2O$ Ber. H_2O 19,57 K 16,99%

Gef. „ 19,53 „ 16.79%

Wenn Mischungen von p-cyan-benzoesaurem Kalium und Kaliumcarbonat an tiefgekühlter Platinrohranode mit hoher Stromdichte (0,13 Amp./cm²) elektrolysiert werden, so bräunt sich die Lösung, gleichzeitig tritt ein oxydierend wirkender Körper auf; Wasserstoffperoxyd liess sich nicht nachweisen. Auch hier wird man an eine organische Persäure denken müssen, doch betragen die Ausbeuten stets nur wenige cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat, so dass eine genaue Charakterisierung einstweilen ausgeschlossen ist.

Der Verlauf dieser Versuche brachte uns nun zu neuen Ausblicken auf die elektrochemische Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest*. Bekanntlich haben jene Forscher gefunden, dass die Salze der einbasischen

Fettsäuren an der Anode den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol (neben dem entsprechenden Aldehyd) geben, und zwar war die erste derartige Beobachtung[1]) mit einem Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumperchlorat angestellt worden, während spätere Versuche zeigten, dass auch andere anorganische Salze, wie Chlorate, Sulfate und namentlich Carbonate und Bicarbonate die Alkoholbildung begünstigen.

2. Die Rolle der anorganischen Salze bei der elektrochemischen Alkoholsynthese.

Zweifellos ist die Bildung von Alkoholen aus fettsauren Salzen an der Anode bedingt durch die beim Weglassen eines Diaphragmas auftretende alkalische Reaktion, was *Hofer* und *Moest* zur Hypothese veranlasste, die Alkoholbildung beruhe auf der gleichzeitigen Entladung von Säureanionen und Hydroxylionen. Wir fassen den Vorgang anders auf[2]), indem das Salz der Fettsäure zuerst zum Di-acidylperoxyd oxydiert wird, das in saurer Lösung zerfällt in Kohlendioxyd und den gesättigten synthetischen Kohlenwasserstoff, während es in alkalischer Lösung hydrolysiert wird zu einer Molekel Carbonsäure und einer Molekel Persäure, die dann ihrerseits in Kohlendioxyd und den Alkohol zerfällt. Die verschieden grosse Hydrolysierbarkeit der Di-acidyl-peroxyde bedingt, dass einzelne derselben schon in neutraler oder sogar in saurer Lösung gespalten werden; das kommt bei den Homologen der Essigsäure vielfach zur Geltung, indem die Kohlenwasserstoffsynthese zurücktritt zugunsten der Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einem Kohlenstoffatom weniger als die angewandte Säure; diese Alkylene entstehen neben den Alkoholen und aus diesen durch Dehydratation. In saurer Lösung werden die Alkohole ausserdem teilweise verestert.

Die Erkenntnis der Bedeutung der alkalischen Reaktion macht die Wirkung der Zusätze von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat[3]) verständlich; dagegen begreift man nicht ohne weiteres, inwiefern Perchlorate, Chlorate und Sulfate förderlich sein können.

Allerdings verfuhren *Hofer* und *Moest* z. B. bei Anwendung eines Diaphragmas und eines Zusatzes von Perchlorat so, dass sie das unentbehrliche Natriumcarbonat von Zeit zu Zeit zur Neutralisation der auftretenden Säure zusetzten[4]). Bei den Versuchen ohne Diaphragma erwähnen sie ausdrücklich die alkalische Reaktion der Lösung, die nur durch zeitweiligen Essigsäurezusatz an allzustarker Steigerung verhindert wurde[5]). Inwiefern das Perchlorat dabei überhaupt an der Reaktion teilnimmt, ist nicht ersichtlich; die ursprüngliche Absicht der

[1]) A. **323**, 284 (1902).

[2]) *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. **10**, 585 (1927); *Fr. Fichter* und *Ernst Brunner*, Helv. **12**, 573 (1929).

[3]) *Hofer* und *Moest*, A. **323**, 304 (1902); *M. Moest*, D.R.P. 138 442 (1901), Beispiel 4, Frdl. **7**, 15. [4]) Loc. cit. S. 287. [5]) Loc. cit. S. 300.

Autoren, die Darstellung von Perchlorsäure-estern des betr. Alkohols, wurde ja in keinem Fall erreicht.

Es hat somit den Anschein, dass *Hofer* und *Moest* auch in den Fällen, wo sie nicht bewusst Alkali-carbonate oder -bicarbonate zusetzten, auf irgendeine Art die alkalische Reaktion des Elektrolyten aufrecht erhielten, und dass die Bedeutung der nicht alkalisch reagierenden Fremdsalze von ihnen überschätzt wurde. Immerhin kann man die Möglichkeit erörtern, dass diese Salze durch Bildung irgendwelcher Zwischenprodukte an der Reaktion teilnehmen.

Da wir den ganzen Komplex der *Kolbe*'schen und der *Hofer* und *Moest*'schen Elektrosynthesen als Oxydationsvorgänge auffassen, spitzte sich das Problem auf die Frage zu, inwiefern die aufgezählten anorganischen Salze intermediär Oxydationsmittel bilden können. Die Beantwortung liegt auf der Hand für die Fälle Sulfat und Carbonat, die an der Anode Persulfat und Percarbonat liefern; schwerer ist sie für die Perchlorate und Chlorate. Wenn wir die letzteren als bedeutungslos ausschalten — sie werden von *Hofer* und *Moest* nur zweimal[1]) erwähnt, ohne dass Messungen mit Chloratzusatz beschrieben würden — so haben wir uns also auseinanderzusetzen mit der Wirkung von Perchloraten, Percarbonaten und Persulfaten, und werden sie in dieser Reihenfolge besprechen.

3. Perchlorate.

Wenn man Perchlorsäure elektrolysiert, so erhält man an der Anode ozonreichen Sauerstoff[2]); dieselbe Erscheinung beobachtet man auch mit Perchloraten.

Eine Lösung von 25 g Natriumperchlorat in 25 cm³ Wasser wurde an tiefgekühlter Platinrohranode[3]) mit 1,33 Amp./cm² elektrolysiert, wobei die Temperatur der Kühllösung -15^0, die des Elektrolyten -5^0 betrug. In 2½ Stunden waren im Coulombmeter 2,1929 g Kupfer abgeschieden; die Gase wurden aus dem mit gut paraffiniertem Kork verschlossenen Elektrolysiergefäss durch eine Kaliumjodidlösung in einem *Péligot*-Rohr geleitet und nach Stromunterbruch noch durch einen Luftstrom die ganze Apparatur nachgewaschen. Die Kaliumjodidlösung verbrauchte nach dem Ansäuern 28,8 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat, entsprechend 0,0691 g oder 32,27 cm³ Ozon. Der abgeschiedenen Kupfermenge äquivalent sind 0,5519 g oder 386,2 cm³ Sauerstoff; der Ozongehalt des Anodengases beträgt somit 12,5 Gewichtsprozent oder 8,72 Volumprozent.

Diese nicht unbeträchtliche Ozonausbeute lässt die Möglichkeit offen, dass der Perchloratzusatz die Alkoholbildung nach *Hofer* und *Moest* durch Vermittlung von Ozon bewirke oder begünstige; wir untersuchten demgemäss die Oxydation von Kaliumacetat mit Ozon.

Ein im Acht-Röhren-Apparat[4]) erzeugter Ozonstrom von 6,08 Vol.-proz. (9,11 Gew.-proz.) Gehalt liess aber aus einer Kaliumacetatlösung,

[1]) Loc. cit. S. 285 und 303.

[2]) *Franz Fischer* und *Karl Massenez*, Z. anorg. Ch. **53**, 244 (1907).

[3]) *Fr. Fichter* und *Robert Zumbrunn*, Helv. **11**, 883 (1927); *Fr. Fichter* und *Werner Lindenmaier*, Helv. **12**, 563 (1929).

[4]) *Jannasch* und *Gottschalk*, J. pr. [2] **73**, 497 (1906).

mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, bei Zimmertemperatur oder im Kältegemisch, stets nur *Formaldehyd* und etwas Kohlendioxyd entstehen; Methylalkohol war nie nachzuweisen. Demnach bildet sich weder Diacetyl-peroxyd noch Essig-persäure noch ihre Zerfallsprodukte, sondern es handelt sich nur um einen oxydativen Abbau.

In voller Übereinstimmung damit befindet sich das Ergebnis von Versuchen mit Kaliumpropionat, das ebenfalls Formaldehyd lieferte, der in diesem Fall schon durch den Geruch erkennbar ist.

Wenn also der Zusatz von Perchloraten wirklich die Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest* begünstigt[1]) — der einwandfreie Nachweis fehlt unseres Erachtens, da der Alkalicarbonatgehalt bei den Versuchen von *Hofer* und *Moest* nicht genügend definiert ist — so geschieht dies sicher nicht auf Grund der intermediären Bildung von Ozon.

4. Percarbonate.

Um die Möglichkeit einer Oxydation von Acetaten mit Percarbonat zu prüfen, stellten wir in Anlehnung an die Angaben von *E. J. Constam* und *A. v. Hansen*[2]) Kalium-percarbonat dar, unter Verwendung eines kurzen Platinröhrchens als Anode[3]), die von tiefgekühlter Calciumchloridlösung durchströmt war.

150 cm^3 gesättigte Kaliumcarbonatlösung (d = 1,555) dienten als Anolyt; die kleine Platinkathode war in eine Tonzelle eingeschlossen, mit Kaliumcarbonatlösung vom spez. Gew. 1,35 als Katolyt. Im Anodenraum befand sich ein kleiner *Ostwald*'scher Glasröhren-Rührer; die Kühlflüssigkeit besass eine Temperatur von -23^0, der Elektrolyt eine solche von -9^0. Bei einer Stromstärke von 2 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,937 Amp./cm^2 erhielten wir in einer dreistündigen Elektrolyse 19 g festes Kaliumpercarbonat (feucht gewogen) von 82% Gehalt.

Das Präparat wurde unverzüglich in 25 cm^3 einer eiskalten, bei 0^0 gesättigten Kaliumacetatlösung eingetragen; nach dem Stehen über Nacht wurde destilliert, und die erst übergehenden 5 cm^3 untersucht. Mit Hilfe der kolorimetrischen Methode von *A. B. Lyons*[4]), die darauf beruht, dass man den Methylalkohol mit Permanganat in phosphorsaurer Lösung zu Formaldehyd oxydiert, dann den Überschuss des Permanganats mit Oxalsäure und Schwefelsäure entfärbt, und in der farblos gewordenen Lösung durch Eiweisslösung und ferrisalzhaltige Schwefelsäure eine purpurrote Färbung hervorruft, die mit der von bekannten Mengen Methylalkohol erzeugten verglichen wird, ermittelten wir, dass in jedem derartigen Versuch 1,1 bis 1,7 mg Methylalkohol entstehen. Wir haben etwa neun Versuche mit verschiedenen Variationen durchgeführt, stets mit demselben Ergebnis, deutlich nachweisbare und bestimmbare, aber kleine Ausbeuten an Methylalkohol.

[1]) Er beeinflusst z. B. bei der Elektrolyse von Schwefelsäure das Anodenpotential, vgl. *A. Mazzuchielli* und *B. Romani*, G. **57**, 574 (1927).

[2]) Z. El. Ch. **3**, 137 (1896).

[3]) Vgl. *Fr. Fichter* und *W. Lindenmaier*, Helv. **12**, 563 (1929), Fig. 2.

[4]) J. Am. Pharm. Assoc. **11**, 682 (1922).

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass Kaliumpercarbonat imstande ist, aus Kaliumacetatlösung Methylalkohol zu erzeugen, allein die Ausbeute ist so klein, dass die Wirkung der Carbonate und Bicarbonate bei der Reaktion von *Hofer* und *Moest* kaum durch die intermediäre Bildung von Percarbonat zu deuten ist. Die Carbonate und Bicarbonate haben in allererster Linie die alkalische Reaktion herzustellen, welche zur raschen Hydrolyse der Di-acidyl-peroxyde unentbehrlich ist und durch welche die für die Alkoholbildung als Zwischenprodukt nötigen Persäuren erzeugt werden.

5. Persulfat und Acetat.

Schon *M. A. Gordon*[1]) hat im Laboratorium von Prof. *W. Bancroft* die Einwirkung von Natriumsulfat auf mit Essigsäure angesäuerte Natriumacetatlösungen untersucht, aber nur die gasförmigen Produkte geprüft, welche aus Methan, Äthan, Äthylen und Kohlendioxyd bestanden. Offenbar hat also *Gordon* hier die *Kolbe*'sche Äthansynthese mit Hilfe von Natriumpersulfat verwirklicht; neben ihr spielt sich aber noch ein anderer Vorgang ab, der zu Methan führt und der auch bei der Photolyse von Gemischen von Acetaten mit Essigsäure neben der Äthansynthese beobachtet wird[2]). *M. A. Gordon* hat seine Untersuchung auf die Gase beschränkt; ob sich unter den von ihm gewählten Bedingungen Methylalkohol bildet, wissen wir nicht.

Wir haben, in der Absicht, die Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* nachzuahmen, stets in carbonatalkalischer Lösung gearbeitet und unser Augenmerk auf die gelösten Stoffe gerichtet.

Nach einer Reihe von Vorversuchen mit verschiedenen Variationen (Anwendung von Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat) sind wir schliesslich zu folgender Vorschrift gekommen.

25 cm^3 gesättigter Kaliumacetatlösung, 5 g Kaliumpersulfat (95,5-proz.) und 3,7 g Kaliumcarbonat werden am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis das Aufhören der Sauerstoffentwicklung die Erschöpfung des Persulfats anzeigt; das ist meist nach drei Stunden der Fall. Dann wird der Kühler mit einigen cm^3 Wasser ausgewaschen, und von der gelbgewordenen Oxydationsflüssigkeit etwa 10 cm^3 abdestilliert, um darin nach der Methode von *A. B. Lyons* den Methylalkohol kolorimetrisch zu bestimmen. Wenn infolge ungenügenden Zusatzes von Kaliumcarbonat die Lösung sauer wird, so lässt sich Formaldehyd nachweisen; bei richtig geleiteten Versuchen mit alkalischer Reaktion bis zum Schluss ist nur Methylalkohol vorhanden. Über den Einfluss der Mengenverhältnisse gibt Tabelle 1 Aufschluss.

---

[1]) J. Phys. Chem. **18**, 56 (1914).

[2]) *Emil Baur* und *A. Rebmann*, Helv. **5**, 232 (1922).

Tabelle 1

Versuch No.	$K_2S_2O_8$ g	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ g	$CH_3 \cdot CO_2Na$ ges. Lösung cm^3	H_2O cm^3	CH_3OH mg
5	5	5,5	25	—	7,5
6	10	11	50	—	13,2
		K_2CO_3 g	$CH_3 \cdot CO_2K$ cm^3		
7	5	2,7	25	—	14
8	5	3,7	25	—	16
9	5	5,4	25	—	11
10	7,5	5,5	25	—	24
11	10	7,4	25	—	32
12	5	3,7	12,5	12,5	12
13	5	3,7	6	19	8

Um den entstandenen Methylalkohol in Form einer krystallisierten Verbindung zu fassen, wurden vier Versuche mit je 50 cm^3 gesättigter Kaliumacetatlösung, 7,5 g Kaliumcarbonat und 15 g Kaliumpersulfat durchgeführt, und aus dem Destillat der Methylalkohol als m-Nitrobenzoat nach *H. Staudinger*[1]) isoliert. Smp. 78,5°[2]).

0,1567 g Subst. gaben 0,3029 g CO_2 und 0,0546 g H_2O
$C_8H_7O_4N$[3]) Ber. C 53,02 H 3,90%
Gef. „ 52,71 „ 3,89%

6. Persulfat und Propionat.

Erhitzt man 50 cm^3 gesättigter Kaliumpropionatlösung mit 15 g Kaliumpersulfat und 7,5 g Kaliumcarbonat 3 Stunden lang am Rückflusskühler, so kann man beim Abdestillieren von 20 cm^3 der gelbgefärbten Lösung den entstandenen Äthylalkohol durch die Jodoformprobe gut nachweisen; ebenso lässt sich aus dem Destillat das m-Nitrobenzoat des Äthylalkohols gewinnen. Acetaldehyd ist nicht vorhanden.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Äthylalkohol diente die kolorimetrische Methode von *G. Argenson*[4]); sie beruht auf der Oxydation des Alkohols in den erhaltenen Destillaten mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wobei der Acetaldehyd in den ersten 5 cm^3 des Destillats durch Versetzen mit fuchsinschwefliger Säure und Vergleich der Rotfärbung mit ganz verdünnter Permanganatlösung ermittelt wird. Tabelle 2 lässt die besten Bedingungen der Alkoholbildung erkennen.

Aus den vereinigten Destillaten aller Versuche (zur kolorimetrischen Bestimmung genügt jeweilen ein kleiner Teil des Destillats) wurde das m-Nitrobenzoat dargestellt; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 46° [5]).

[1]) Anleitung zur organ. qualitativen Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.
[2]) *Taverne*, R. **17**, 97 (1898).
[3]) Wir bestimmten Kohlenstoff und Wasserstoff, weil der Stickstoffgehalt nur wenig vom entsprechenden Wert der m-Nitrobenzoesäure abweicht.
[4]) Bl. [4] **27**, 1000 (1902). [5]) *Kopp*, J. **1847/48**, 737, Smp. 47°.

Tabelle 2

Versuch No.	$K_2S_2O_8$ g	K_2CO_3 g	$C_2H_5CO_2K$, ges. Lösg., cm^3	H_2O cm^3	$C_2H_5 \cdot OH$ mg
3	7,5	3,7	12,5	12,5	126
4	7,5	4,7	12,5	12,5	144
5	7,5	5,7	12,5	12,5	72
6	7,5	4,7	6	19	180
7	7,5	4,7	3	22	720
10	10	6,2	6	19	792

Um die entwickelten Gase zu untersuchen, wurde das obere Ende des Kühlers mit einem kleinen Gasometer verbunden, das als Sperrflüssigkeit Kalilauge enthielt. Vor dem Erhitzen wurde die Luft aus der ganzen Apparatur mit Kohlendioxyd verdrängt, und am Schluss des Versuchs wurde der Rest der Gase durch Kohlendioxyd in das Gasometer getrieben.

Die Gase enthalten, ausser etwas Luft und Kohlendioxyd, ein wenig Kohlenoxyd, bis zu 20% Äthylen, und ein Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Untersuchung der letzteren hat weder bei den Propionaten, noch bei den Butyraten (Abschnitt 7), noch bei den Isovalerianaten (Abschnitt 8) zu einem abschliessenden Resultat geführt[1]); bei den Propionaten enthält das Gemisch, wenn eine niedrige Konzentration von Propionat vorliegt, viel Methan, dem sich bei höherer Konzentration mehr und mehr Homologe (Äthan oder ev. Butan) beimengen.

Vom Äthylen wurde in 4 Versuchen mit je 30 g Kaliumpersulfat, 18,8 g Kaliumcarbonat und 24 cm^3 gesättigter Kaliumpropionatlösung, auf 100 cm^3 verdünnt, so viel gesammelt, dass es in einer Lösung von Brom in Kaliumbromid als Äthylenbromid gefasst werden konnte. Sdp. 131°.

0,1700 g Subst. gaben 0,3405 g AgBr

$C_2H_4Br_2$ Ber. Br 85,08 Gef. Br 85,24%

Tabelle 3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Propionat, der Menge des Alkohols (unter Einsetzen der betr. Zahlen aus Tabelle 2) und der Menge und Zusammensetzung der Gase.

Tabelle 3

Versuch No.	$K_2S_2O_8$ g	K_2CO_3 g	$C_2H_5CO_2K$, ges. Lösung cm^3	H_2O cm^3	Gasvol. cm^3	C_2H_4 cm^3	ges. Kohlenwasserstoffe cm^3	C_2H_5OH mg
11	7,5	4,7	3	22	80	16	54,4	720
12	7,5	4,7	6	19	140	23,6	107,8	180
13	7,5	4,7	12	13	250	25,3	215,2	144
14	7,5	4,7	25	—	480	23,7	447,4	—

[1]) Die Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe steht vermutlich in keinem Zusammenhang zur Reaktion nach *Hofer* und *Moest*, um die es uns in erster Linie zu tun war.

Die Ausbeute an Alkohol ist am höchsten, wenn das Persulfat sich in grossem Überschuss zum Propionat befindet; wir nähern uns unter diesen Umständen am meisten der Alkoholsynthese von Hofer und *Moest*, die relative Menge von Äthylen im Vergleich zum Gesamtgasvolumen ist dann ebenfalls am höchsten.

7. Persulfat und Butyrat.

Die in ganz analoger Weise durchgeführten Oxydationen ergaben keinen Alkohol, sondern neben viel gesättigten Kohlenwasserstoffen, deren Natur noch aufzuklären sein wird, als wichtigstes Produkt Propylen, das ja auch bei der Elektrolyse der Butyrate unter den verschiedensten Bedingungen entsteht[1]).

Tabelle 4

Versuch No.	$K_2S_2O_8$ g	K_2CO_3 g	$C_3H_7CO_2K$ ges. Lösung cm^3	H_2O cm^3	Gasvol. cm^3	C_3H_6 cm^3	ges. Kohlenwasserst., cm^3
1	7,5	4,7	6	19	85	20,9	60,7
2	7,5	4,7	12	13	175	34,3	135,2
3	10	6,2	12	13	230	59,1	161,6
4	7,5	4,7	25	—	340	34	294,7

Durch viermalige Wiederholung von Versuch 3 gelang es, so viel Gas zu sammeln, dass durch Absorption in Brom ein fassbares und analysierbares Tröpfchen Propylenbromid entstand. Sdp. 139°.

0,1385 g Subst. gaben 0,2573 g AgBr

$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 79,06%

8. Persulfat und Isovalerianat.

Auch bei der Oxydation von Kaliumisovalerianat mit Kaliumpersulfat wurde nicht der entsprechende Alkohol, sondern an seiner Stelle der ungesättigte Kohlenwasserstoff Isobutylen und ausserdem gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd erhalten; daneben liess sich beim Versuch, den Alkohol abzudestillieren, etwas Isobutyl-isovaleriansäure-ester fassen.

Tabelle 5

Versuch No.	$K_2S_2O_8$ g	K_2CO_3 g	$C_4H_9CO_2K$, ges. Lösg., cm^3	H_2O cm^3	Gasvol. cm^3	CO cm^3	C_4H_8 cm^3	ges. Kohlenwasserst. cm^3
1	7,5	4,7	3	22	ca. 120	27,4	82,0	10,6
2	7,5	4,7	6	19	ca. 200	7,2	128,1	54,7
3	7,5	4,7	12	13	ca. 310	14,1	198,6	97,3
4	7,5	4,7	25	—	ca. 420	15,5	127,1	277,4

[1]) Auch in carbonatalkalischer Lösung, wie Hr. *A. Bürgin* in einer im Gang befindlichen Arbeit festgestellt hat.

Auch in diesem Fall kommen wir der *Hofer-Moest*'schen Alkoholsynthese bezw. der ihr entsprechenden Bildung des Isobutylens am nächsten, wenn das Persulfat sich im Überschuss befindet.

Aus drei grösseren Versuchen mit je 48 cm³ gesättigter Kaliumisovalerianatlösung und den übrigen Reagentien nach Versuch 3 (nur etwas weniger Kaliumcarbonat, 16,2 statt 18,8 g) wurde das Isobutylen als Dibromid gefasst; es ging zwischen 148 und 150° über[1]).

0,2324 g Subst. gaben 0,4029 g AgBr
$C_4H_8Br_2$ Ber. Br 74,03 Gef. Br. 73,94%

Beim Abdestillieren der Lösung ging der Ester als Öltröpfchen über; er siedete bei 165—168°. Das Isobutyl-isovalerianat siedet bei 168,7° [2]).

9. Zusammenfassung.

Weder p-Cyan-hydrozimtsäure noch p-Cyan-benzoesäure eignen sich zur Elektrosynthese nach *Kolbe* oder zur elektrochemischen Alkoholbildung nach *Hofer* und *Moest*.

Von den zur Begünstigung der Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* angewandten anorganischen Salzen, Perchlorat, Carbonat und Sulfat, könnten die Perchlorate durch Ozonbildung wirken; doch ist Ozon selbst nicht imstande, aus Acetaten Methylalkohol zu bilden.

Die Carbonate wirken in erster Linie durch die alkalische Reaktion; ausserdem wäre die intermediäre Bildung von Percarbonat denkbar, und solches kann tatsächlich, wenigstens in geringem Umfang, Acetat zu Methylalkohol oxydieren.

Die Sulfate wirken möglicherweise infolge der Bildung von Persulfat, denn Kaliumpersulfat erzeugt aus Mischungen von Acetat und Carbonat Methylalkohol, aus Mischungen von Propionat und Carbonat Äthylalkohol und Äthylen, aus Mischungen von Butyrat und Carbonat Propylen, und aus Mischungen von Isovalerianat und Carbonat Isobutylen und Isobutyl-isovalerianat.

[1]) $(CH_3)_2CBr-CH_2Br$, Sdp. 148—149°, *Linnemann*, A. **162**, 36 (1872).

[2]) *Beilstein*, Hdb., 4. Aufl., Bd. II, 312.

Curriculum vitae.

Am 26. August 1902 wurde ich, Heinrich Lapin, in Grodno (Polen) geboren, als Sohn des Druckereibesitzers Abram Lapin und seiner Gattin Rahel geb. Czarne.

Mit 10 Jahren trat ich in das Grodnoer Gymnasium ein. Nach dem Kriegsausbruch kam ich auf das Regierungsgymnasium zu Moskau, das ich bis 1918 besuchte. Dann kehrte ich mit meinen Eltern nach Grodno zurück, trat in das Grodnoer Real-Gymnasium ein, wo ich im Sommer 1919 die Reifeprüfung bestand.

Seit Sommersemester 1922 bis Wintersemester 1924 studierte ich in Berlin.

Seit Oktober 1924 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Im Juli 1925 bestand ich die erste Verbandsprüfung und ein Jahr darauf auch die zweite. Unter der Leitung von Herrn Prof. Fr. Fichter begann ich am Ende des Sommersemesters 1926 die vorliegende Arbeit, die ich am Schluss des Sommersemesters 1928 zu Ende führen konnte.

Im Mai 1927 bestand ich die Prüfung in Botanik, im Dezember 1928 die in Physik und einen Monat darauf die in Physikalischer Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten in Basel: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn.

In Berlin: Blasius, Bodenstein, Marckwald, Rubens, Pringsheim, Schlenk, Schroeter.